

Patent number: JP8212995

Publication date: 1996-08-20

Inventor: SHIGEMATSU TOSHIHIRO; ISHIKAWA TAKAOMI

Applicant: MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

Classification:

- international: H01M2/16

- european:

Application number: JP19950017000 19950203

Priority number(s):

Abstract of JP8212995

PURPOSE: To provide a nonwoven fabric for an alkaline battery separator with high electrolyte absorbing capability and high electrolyte retaining capability.

CONSTITUTION: A nonwoven fabric made of fibers which are formed by making a thermoplastic water absorbing resin dissolved in a polyolefin polymer, or composite fibers of the thermoplastic water absorbing resin and the polyolefin polymer is used as an alkaline battery separator. Preferably, the thermoplastic water absorbing resin is polyethylene oxide.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-212995

(43)公開日 平成8年(1996)8月20日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 2/16

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

P

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平7-17000

(22)出願日 平成7年(1995)2月3日

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 重松 俊広

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72)発明者 石川 敬臣

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(54)【発明の名称】 アルカリ電池セパレータ用不織布

(57)【要約】

【目的】 電解液の吸液性及び保液性に優れたアルカリ電池セパレータ用不織布を提供する。

【構成】 熱可塑性吸水性樹脂をポリオレフィン重合体と相溶化させた繊維、或は、熱可塑性吸水性樹脂とポリオレフィン重合体との複合型繊維からなる不織布であることを特徴とするアルカリ電池セパレータ用不織布である。好ましくは、熱可塑性吸水性樹脂がポリエチレンオキサイドであることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ電池セパレータ用不織布において、熱可塑性吸水性樹脂をポリオレフィン重合体と相溶化させた繊維、或は、熱可塑性吸水性樹脂とポリオレフィン重合体との複合型繊維からなる不織布であることを特徴とするアルカリ電池セパレータ用不織布。

【請求項2】 熱可塑性吸水性樹脂がポリエチレンオキサイドであることを特徴とする請求項1記載のアルカリ電池セパレータ用不織布。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ電池セパレータ用不織布に関するものであり、更に詳しくは電解液の吸液性及び保液性に優れたアルカリ電池セパレータ用不織布に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アルカリ電池は、充放電特性、過充電過放電特性に優れ、長寿命で繰り返し使用できるため、小型軽量化の著しいエレクトロニクス機器に広く使用されている。アルカリ電池には、アルカリ電池の正負両極間に介在させて両者の短絡を防止すると共に、電解液を保持し、起電反応を円滑に進行させるために、アルカリ電池セパレータ用不織布が使用されている。アルカリ電池の特性は、使用されるアルカリ電池セパレータ用不織布自体の特性に大きく依存している。

【0003】アルカリ電池セパレータ用不織布は、一般に、以下の性能が必要とされている。

- (1) 正極と負極を物理的に分離できること。
- (2) 短絡を防ぐための電氣的絶縁性を持つこと。
- (3) 耐電解液性を持つこと。
- (4) 耐電気化学的酸化性を持つこと。
- (5) 電解液を含んだ状態で低い電気抵抗を示すこと。
- (6) 電解液に対して濡れやすく、電解液保持量が大きいこと。
- (7) 電池組立工程で耐え得る強度、剛性を持つこと。
- (8) 電池にとっての有害物質を出さないこと。
- (9) 充電時に陽極より発生する酸素ガス透過性に優れること。

【0004】従来より、アルカリ電池セパレータ用不織布としては、ポリアミド繊維不織布があり、電解液に濡れやすく、その保液量が大きく、しかも電解液を保持した状態で電気抵抗が低いという性能を持っている。また、ポリオレフィン繊維不織布があり、比較的高温条件下で耐久性を有するアルカリ電池に使用されている。

【0005】しかしながら、上記のポリアミド繊維不織布を用いたアルカリ電池セパレータ用不織布は、繰り返し使用した場合、ポリアミド繊維から窒素酸化物が溶出し、アルカリ電池の寿命を縮めるという欠点がある。更に、ポリアミド中に含まれている窒素のために、酸化された時に硝酸根を生じることから、自己放電しやすく、

電極の腐食を招くという問題があった。

【0006】また、ポリオレフィン繊維不織布を用いたアルカリ電池セパレータ用不織布は、ポリオレフィン繊維が疎水性であるため、電解液に対して濡れにくく、その保液量が少ないという欠点がある。この欠点を解決するために、このアルカリ電池セパレータ用不織布に対して界面活性剤による表面処理を施す方法も提案されているが、界面活性剤は耐電解液性に問題があり、電解液の吸液性及び保液性を十分に改善するには至っていないのが現状である。

【0007】一方、アルカリ電池セパレータ用不織布において、ポリオレフィン繊維を使用した種々の改良方法があり、例えば、特開昭63-34849号、特開平2-174057号、特開平4-56062号等の各公報に提案されている。

【0008】特開昭63-34849号公報では、ポリオレフィン系繊維等からなる耐アルカリ性繊維の1部又は全部にエチレン-ビニルアルコール共重合樹脂を被覆する方法が提案されており、電解液の親和性が良く、優れた保液能力を有し、電池の急激な容量低下もなく、サイクル寿命も非常に長くなるということが記載されている。

【0009】特開平2-174057号公報では、ポリプロピレン繊維の表面にポリビニルアルコールとポリプロピレン（ポリエチレン）の共重合体をコーティングした繊維からなる不織布に硫酸溶液を含浸させ、ポリビニルアルコールにスルホン基を結合させる方法が提案されており、保液性及び耐熱アルカリ性を改善することが記載されている。

【0010】特開平4-56062号公報では、ポリオレフィン系樹脂繊維をフッ素を含む反応ガスと接触反応させた後に界面活性剤処理する方法が提案されており、カドミウム負極板の放電性低下を抑制できることが記載されている。

【0011】しかしながら、これらの各種方法では、装置の材料や取扱いの上で問題が多く、また、ポリオレフィン繊維不織布内から酸や未反応物質や不純物を取り除くのも煩雑であり、工業的生産工程が複雑となり、製造されたアルカリ電池セパレータ用不織布は非常に高価となる問題がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来のアルカリ電池セパレータ用不織布の問題点を解消し、安価で電解液の吸液性及び保液性に優れたアルカリ電池セパレータ用不織布を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究した結果、アルカリ電池セパレータ用不織布を発明するに至った。即ち、本発明のアルカリ電池セパレータ用不織布は、熱可塑性吸水性樹

脂をポリオレフィン重合体と相溶化させた繊維、或は熱可塑性吸水性樹脂とポリオレフィン重合体との複合型繊維からなる不織布であることを特徴とするものである。

【0014】また、本発明のアルカリ電池セパレータ用不織布において、好ましくは熱可塑性吸水性樹脂がポリエチレンオキサイドである。

【0015】以下、本発明のアルカリ電池セパレータ用不織布について、詳細に説明する。本発明における第1のアルカリ電池セパレータ用不織布は、熱可塑性吸水性樹脂をポリオレフィン重合体と相溶化させた繊維を用いた不織布である。該繊維は、熱可塑性及びノニオン性の吸水性樹脂、好ましくは、例えば、ポリエチレンオキサイドを架橋した樹脂で相溶化剤と酸化防止剤を適量添加された樹脂と、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂とを加熱して熔融混合し、スパンボンド法、フラッシュ紡糸法、メルトブロー法によりウェブ化された不織布である。

【0016】本発明における第2のアルカリ電池セパレータ用不織布は、熱可塑性吸水性樹脂とポリオレフィン重合体との複合型繊維を用いた繊維である。該複合型繊維とは、例えば、芯鞘型複合繊維、海島型複合繊維、分割型複合繊維等が挙げられる。

【0017】該芯鞘型複合繊維は、ポリオレフィン重合体を芯部とし、熱可塑性吸水性樹脂を鞘部とするものである。該海島型複合繊維は、ポリオレフィン重合体を島成分とし、熱可塑性吸水性樹脂を海成分とするものである。該分割型複合繊維は、繊維断面において、熱可塑性吸水性樹脂とポリオレフィン重合体の両成分の内の一方の成分が他方の成分の間に介在して少なくとも2個以上に分割されて、各々が繊維断面の構成繊維になっていて、隣接している各構成単位の両成分の一部が繊維表面に露出しているものである。

【0018】本発明のアルカリ電池セパレータ用不織布は、上述した相溶化させた繊維或は複合型繊維を用い、カード法、クロスレイヤー法、エアレイ法、ランダムウェブ法、スパンボンド法、湿式抄造法等の方法によりウェブ化し、或は、乾熱又は湿熱接着法、ニードルパンチ法、水流交絡法など公知の方法により製造することができる。

【0019】熱可塑性吸水性樹脂とポリオレフィン重合体の両成分の混合比率は、保液性と耐薬品性の点から、それぞれ5～40重量%と60～95重量%が好ましい。更に好ましくは、それぞれ10～30重量%と90～70重量%である。しかしながら、目的に応じて混合比率を変えることができ、特に制限するものではない。例えば、保液性の大きい不織布を欲する時には熱可塑性吸水性樹脂の比率を高め、逆に耐久性をより良くするにはポリオレフィン重合体成分の比率を大きくすると良い。また、本発明の相溶化繊維或は複合型繊維に対して、必要に応じてポリオレフィン系繊維を混合して不織

布を製造することも何等制限するものではない。

【0020】本発明のアルカリ電池セパレータ用不織布において、厚さ及び目付坪量は、目的とする電池の種類によって異なるが、厚さは100～200 μ m、目付坪量は、30～80g/m²が好ましい。厚さ調整は、熱カレンダーにより調整が可能である。

【0021】また、本発明における不織布をアルカリ電池セパレータ用不織布として使用する場合、必要に応じてその不織布に耐アルカリ性及び耐酸化性の界面活性剤を塗布することができる。塗布させる方法としては、特に限定はなく、例えば、界面活性剤の入った容器に浸漬させる方法やスプレー方式で塗布することもできる。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。なお、実施例中における、部、%はすべて重量によるものである。

【0023】実施例1

住友精化社製の熱可塑性ポリエチレンオキサイド樹脂（商品名：アクアコック）を15部と低密度ポリエチレン樹脂85部をメルトブロー法により、目付坪量60.1g/m²の不織布を製造し、次いで熱カレンダーにて加熱加圧してその厚さを135 μ mとした。次いで、ノニオン系の界面活性剤を0.15g/m²塗布し、熱風乾燥機で乾燥させて、アルカリ電池セパレータ用不織布とした。

【0024】実施例2

実施例1で使用した熱可塑性ポリエチレンオキサイド樹脂を15部とポリプロピレン樹脂85部をメルトブロー法により、目付坪量61.2g/m²の不織布を製造し、次いで熱カレンダーにて加熱加圧してその厚さを132 μ mとした。次いで、ノニオン系の界面活性剤を0.15g/m²塗布し、熱風乾燥機で乾燥させて、アルカリ電池セパレータ用不織布とした。

【0025】実施例3

ポリプロピレン共重合体が芯成分で、実施例1で使用した熱可塑性ポリエチレンオキサイド樹脂が鞘成分で、芯鞘の容積比率が50：50、繊維2デニール、繊維長10mmの芯鞘型複合繊維を用いて、湿式抄造法により目付坪量65.1g/m²の不織布を製造し、次いで、熱カレンダーにて加熱加圧してその厚さを138 μ mとした。次いで、ノニオン系の界面活性剤を0.15g/m²塗布し、熱風乾燥機で乾燥させて、アルカリ電池セパレータ用不織布とした。

【0026】比較例1

ポリプロピレンが芯成分で、エチレンビニルアルコール共重合体が鞘成分で、芯鞘の容積比率が50：50、繊維2デニール、繊維長5mmの芯鞘型複合繊維を用いて、湿式抄造法により目付坪量65.3g/m²の不織布を製造し、次いで熱カレンダーにて加熱加圧してその厚さを135 μ mとした。次いで、ノニオン系の界面活性剤

を0.15g/m²塗布し、熱風乾燥機で乾燥させて、アルカリ電池セパレータ用不織布とした。

【0027】比較例2

現行品の東燃化学社製ナイロン乾式不織布（溶融紡糸タイプ）をアルカリ電池セパレータ用不織布とした。

【0028】実施例1～3及び比較例1、2で作製したアルカリ電池セパレータ用不織布について、下記の評価方法によって評価し、その結果を下記表1に示した。

評価方法：

【厚さ】厚さの評価としては、マイクロメーターを用いて、10枚の試料のそれぞれ異なる6箇所厚さ（μm）を測定し、その平均値を示した。

【0029】【吸液性】電解液の初期吸液性の評価としては、電解液の吸液速度（1分当りの吸い上げ高さmm）を測定した。電解液吸液速度は、各試料の流れ方向から1.5cm×18cmの試験片を3枚採取し、40±5℃のもとに予備乾燥を行い、公定水分率以下にした後、試料を標準温室度状態の試験室に放置し、その後試料を1時間以上の間隔で計量し、その前後の質量差が後*

$$\text{蒸留水の保持量 (g/m}^2\text{)} = [(W_1 - W) / (0.1 \times 0.1)]$$

【0032】【耐アルカリ性】アルカリ電池セパレータ用不織布の耐アルカリ性の評価としては、アルカリ処理後の減量率（%）を測定した。アルカリ処理後の減量率は、各試料から10cm×10cmの大きさの試験片を3枚採取し、水分平衡状態となしたときの重量W（mg）を測定したのち、電解液に相当する30%濃度のKOH溶液に浸漬して、80±2℃の雰囲気中で7日間保※

$$\text{アルカリ処理後の減量率 (\%)} = [(W - W_2) / W] \times 100$$

【0034】

★ ★【表1】

例 性能	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
目付坪量	60.1	61.2	65.1	65.3	63.1
厚さ	135	132	138	135	130
吸液性	12	8	45	38	1
保液性	130	118	90	68	113
耐アルカリ性	0.3	0.2	0.4	0.4	1.5

【0035】上記表1に示した実施例1～2のアルカリ電池セパレータ用不織布は、比較例2の現行品であるナイロン製乾式不織布と比較して、耐アルカリ性に優れており、また、熱可塑性吸水性樹脂を含んでいるために、吸液性と保液性に非常に優れている。

【0036】表1に示した実施例3のアルカリ電池セパレータ用不織布は、比較例1と比較して、ポリプロピレン繊維の表面にエチレンビニルアルコール共重合体の代わりに熱可塑性吸水性樹脂をコーティングした場合であるが、熱可塑性吸水性樹脂でコーティングした場合の方が吸液性と保液性に非常に優れている。

【0037】

【発明の効果】本発明のアルカリ電池セパレータ用不織

*の質量の0.1%以内になった状態（この状態を水分平衡状態という）にし、次に、試験片を20±2℃における比重1.3（20℃）の苛性カリ（KOH）溶液を入れた水槽上に所定高さの水平棒を設置し、各試料をこの水平棒にその下端を揃えてピンで止めて各試料を垂れ下げ、水平棒を降下して各試験片の下端が5mmだけ液中に漬かった状態となし、1分後に毛細管現象によりKOH溶液が上昇した高さを測定した。

【0030】【保液性】電解液の保液性の評価としては、蒸留水の保持量（g/m²）を測定した。蒸留水の保持量は、各試料から10cm×10cmの大きさの試験片を3枚採取し、水分平衡状態となした時の重量W（g）を測定し、次に、20±1℃の蒸留水中に試験片を広げて浸漬し、1分間放置したのち蒸留水中から取り出し、直ちに濾紙（アドバンテックNo. 26）で挟み、軽く押さえて表面の蒸留水を吸い取り、次に、その試験片の重量W₁（g）を測定して、下記数1により算出した。

【0031】

【数1】

※存する。その後取り出した試料を中和点に達するまで水洗乾燥し、再び水分平衡状態となした時の重量W₂（mg）を測定し、次の数2によりアルカリ処理後の減量率（%）を求めた。

【0033】

【数2】

布は、熱可塑性吸水性樹脂をポリオレフィン重合体と相溶化させた繊維、或は、熱可塑性吸水性樹脂とポリオレフィン重合体との複合型繊維からなる不織布である為、耐アルカリ性が高く、また電解液への吸液性も優れている。そのため、耐電解液性及び耐電気化学的酸化性が高く、電解液に濡れやすく、その保液率が大きい。

【0038】その結果、本発明により、電解液の吸液性と保液性に優れたアルカリ電池セパレータ用不織布を提供することが可能になり、本発明のアルカリ電池セパレータ用不織布は、高容量、長寿命、高信頼性等の高度な特性が必要なコードレス機器用として好適に使用することができる。